






ANAEROBICALLY CURABLE ADHESIVE SEALANT COMPOSITION

Patent number: JP64000112
Publication date: 1989-01-05
Inventor: MOCHIZUKI SHUJI; OKUMA ATSUSHI; HARUNA KATSUNORI
Applicant: THREE BOND CO LTD
Classification:
- international: C08F290/14; C09K3/10; C08F290/00; C09K3/10;
(IPC1-7): C08F299/00; C09D5/00
- european: C08F290/14E; C09K3/10
Application number: JP19880008144 19880118
Priority number(s): JP19880008144 19880118; JP19870069782 19870324

Also published as:

 EP0284027 (A)
 US4985523 (A)
 EP0284027 (A)
 BR8801303 (A)
 EP0284027 (B)

Report a data error here**Abstract of JP64000112**

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in heat resistance, oil resistance, flexibility, elasticity, contour following property, etc., by mixing a specified mono(meth)acrylate monomer with a (meth)acrylate prepolymer having a urethane structure in the main chain. **CONSTITUTION:** A polyurethane prepolymer obtained by reacting a polyether- polyol (a) with an organic diisocyanate (b) at a molar ratio of (a) to (b) of 1:1-2 in a diluent is reacted with a (meth)acrylate monomer (c) having active hydrogen atoms in an amount sufficient to react with the remaining NCO groups to obtain a (meth)acrylate prepolymer (B) having an average MW $\geq 10,000$ and a urethane structure in the main chain. A mixture is obtained by mixing 30-100pts.wt. component B with 0-70pts.wt. (meth)acrylate prepolymer (C) having an average MW $\leq 5,000$ and a urethane structure in the main chain. 5-20pts.wt. mono(meth)acrylate monomer (A) of formula I (wherein R1 is H or CH3 is a group of any one of formulas II-IV) is mixed with 15-60pts.wt. said mixture and, optionally, 30-70pts.wt. diluent etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-112

⑮ Int.Cl.⁴

C 08 F 299/00
C 09 D 5/00

識別記号

MRR
PNN

庁内整理番号

7445-4J
7224-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 嫌気硬化性接着シール剤組成物

⑯ 特 願 昭63-8144

⑰ 出 願 昭63(1988)1月18日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)3月24日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-69782

㉑ 発 明 者 望 月 周 二 東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内
㉒ 発 明 者 大 熊 厚 東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内
㉓ 発 明 者 春 名 勝 憲 東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内
㉔ 出 願 人 株式会社スリーボンド 東京都八王子市狭間町1456

明 細 書

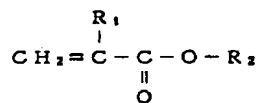
1. 発明の名称

嫌気硬化性接着シール剤組成物

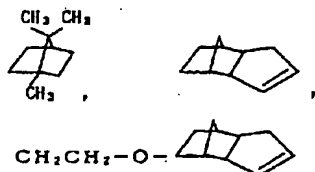
2. 特許請求の範囲

(1) 下記の成分(A)及び(B)を含有することを特徴とする嫌気硬化性接着シール剤組成物。

成分(A)：一般式



で表わされるモノ(メタ)アクリレートモノマー。尚上式中、 R_1 はH又は CH_3 を表わし、また R_2 は、

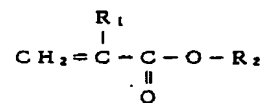


のうちの何れかを表わす。

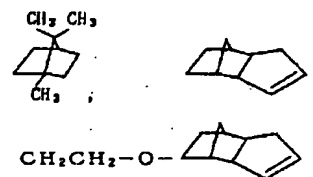
成分(B)：主鎖にウレタン構造を有する平均分子量が10,000以上の(メタ)アクリレートプレポリマー。

(2) 下記の成分(A)、(B)及び(C)を含有することを特徴とする嫌気硬化性接着シール剤組成物。

成分(A)：一般式



で表わされるモノ(メタ)アクリレートモノマー。尚上式中、 R_1 はH又は CH_3 を表わし、また R_2 は、



のうちの何れかを表わす。

成分(B):主鎖にウレタン構造を有する平均分子量が10,000以上の(メタ)アクリレートプレポリマー

成分(C):主鎖にウレタン構造を有する平均分子量が5,000以下の(メタ)アクリレートプレポリマー。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は嫌気硬化性接着シール剤組成物に関する。

(従来技術)

例えば、自動車等のエンジンにおいて、その周辺部品のオイルパンとエンジンプロックとの接合部や、エンジンヘッドとヘッドカバーとの接合部或いはトランスミッションの接合部等を密封接着するためには、従来から液状の接着シール剤が使用されている。この液状の接着シール剤としては、アルキッド樹脂、合成ゴム系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等が知られている。

に優れた柔軟性及び弾性を兼ね備えた接着シール剤を得ることができなかった。

そのため、例えば、作動オイルと接触し且つ加熱される部位等の温度変化が大きい被着面に従来の接着シール剤を施すとオイル漏れ等が生じる場合があり、特にその被着面が異種材料により構成されている場合には、更に、接着シール剤を被着面に追従させることが難しくシール性が更に低下してしまう。

更に、アクリル系反応型シール剤は耐オイル性に優れているが、弾性及び追従性に乏しく、異種材料において使用する場合に特に温度変化が大きい被着面には使用できないという問題を有している。

(問題点を解決するための手段)

上記の問題点を解決するために、請求項1の発明は、下記成分(A)のモノ(メタ)アクリレートモノマーに下記成分(B)の(メタ)アクリレートプレポリマーを含有させることにより、その硬化物がアクリル系反応型シール剤の優れた耐

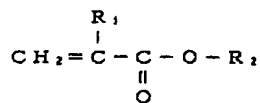
しかし、近年接着シール剤の被着面となるフランジ面等は複数の異種材料(例えば、異種金属)の組合せにより形成されるようになった。そのため、これらの被着部を構成する材料の熱膨張係数が互いに異なり、被着面に熱が加えられた場合には被着面に施された接着シール剤に対して加えられる応力が増大し、シール面において剝離或いは破損が生じてシール剤層自体が破壊され、シール性能が急速に悪化するケースが多く見受けられるようになった。そこで、接着シール剤の追従性を向上させるために柔軟性及び弾性を付与する改良が加えられている。

(発明が解決しようとする問題点)

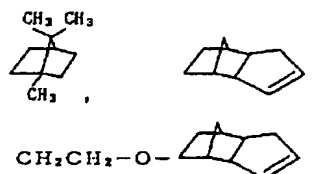
ところがこのような改良を接着シール剤に加えると、シール剤自体の性能、例えば、耐薬品性、耐油性、耐熱性、耐候性等が低下する等の問題がある。また、一方、シリコン系のシール剤は優れた弾性及び追従性を有するが高温下における耐油性が悪いという欠点を有している。従って、従来は、優れた耐熱性及び耐油性と共に

油性、耐熱性等を保持したまま、熱膨張係数を異にする異種材料により構成された被着部或いは温度変化の大きい被着部の接着シールに用いられる場合にも優れた弾性及び追従性が得られるようにした。

成分(A):一般式



で表わされるモノ(メタ)アクリレートモノマー。尚上式中、 R_1 はH又は CH_3 を表わし、また R_2 は、



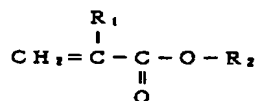
のうちの何れかを表わす。

成分(B):主鎖にウレタン構造を有する平均分子量が10,000以上の(メタ)ア

クリレートプレポリマー。

また、請求項 2 の発明は、上記の成分 (A) のモノ (メタ) アクリレートモノマーと成分 (B) の (メタ) アクリレートプレポリマーを含有してなるアクリル系反応型シール剤に、更に成分 (C) として、主鎖にウレタン構造を有する平均分子量が 5,000 以下の (メタ) アクリレートプレポリマーを含有させることにより、得られた組成物の硬化物が優れた耐オイル性、耐熱性等を保持し、異種材料により構成された被着部又は温度変化の大きい被着部の接着シールに用いられる場合にも優れた弾性及び追従性を有すると共に優れた剥離性が得られるようにした。

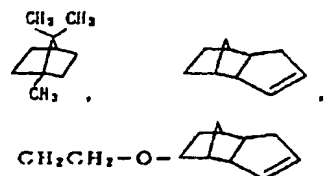
本発明において、成分 (A) のモノ (メタ) アクリレートプレポリマーは、一般式、



で表わされ、上式中、 R_1 は H 又は CH_3 を表わし、また R_2 は、

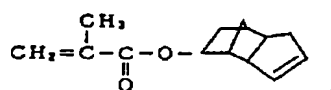
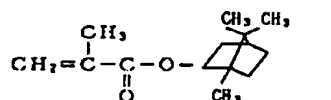
次に、成分 (B) は主鎖にウレタン構造を有し、末端に重合可能なエチレン性二重結合を有し、平均分子量が 10,000 以上の (メタ) アクリレートプレポリマーであり、好ましくは平均分子量が 10,000 ~ 100,000 の範囲である。この場合平均分子量が 100,000 より大きくなると反応性が悪くなり常温下での組成物の硬化が困難になり、10,000 より小さくなると硬化物の追従性が十分に得られないことがある。

この成分 (B) の (メタ) アクリレートプレポリマーは、ポリエーテルポリオールと有機ジイソシアネートをモル比 1 : 1 ~ 1 : 2 の割合で希釈剤中にて混合し反応させて得られるポリウレタンプレポリマーと、このポリウレタンプレポリマーの残りのすべてのイソシアネート基と反応するに十分な量の活性化水素を有する (メタ) アクリレートモノマーとの反応によって得られる。ここで上記のポリエーテルポリオールは、例えば、下記の①式、②式、③式及び④式にて表わされるものの内、一種を単独で又は二種以上の混合物が用い



のうちの何れかを表わす。

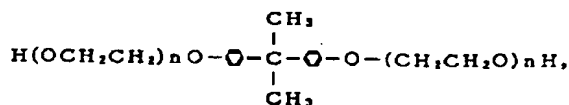
この成分 (A) のモノ (メタ) アクリレートプレポリマーは好ましくは、



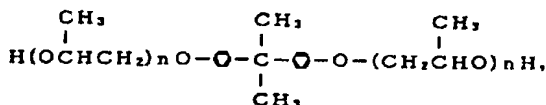
等である。

られる。

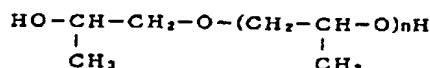
(①式)



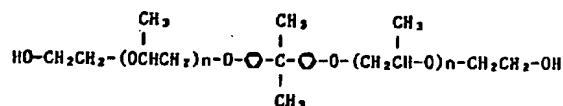
(②式)



(③式)



(④式)



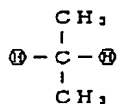
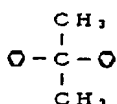
尚、上記の①式、②式、③式及び④式中、 n は 1 ~ 5 の正の整数を表わす。

次に、成分 (C) は主鎖にウレタン構造を有し、末端に重合可能な二重結合を有する平均分子量

5,000以下のウレタン系(メタ)アクリレートプレポリマーであり、好ましくは平均分子量が5,000~500のものである。この場合、平均分子量が500より小さくなると、得られた組成物の硬化物が硬くなりすぎて被着部に対する追従性が低下し、5,000より大きくなると、硬化物の剥離性が十分に得られないことがある。

この成分(C)のウレタン系プレポリマーは、例えば、下記の④式、⑤式、⑥式の一般式で表わされるポリエステルジオール又はポリエステルポリオールの内的一种を単独で又は二種以上の組合せからなる混合物と、有機ジイソシアネートとをモル比1:1~1:2にて混合し反応させて得られるポリウレタンプレポリマーと、このポリウレタンプレポリマーの残りのすべてのイソシアネート基と反応するに十分な量の活性水素を有する(メタ)アクリレートモノマーとの反応によって得られるものである。

わし、R₃は炭素数2~6までの炭化水素又は、

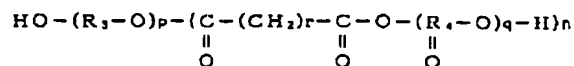


を表わす。

上記成分(C)は、成分(A)及び成分(B)を含有してなる嫌気硬化性接着剤組成物に更に含有されると、得られた組成物の硬化物は弾力性、伸縮性及び剥離性が向上し、接着強度が抑えられる。従って、例えば、少なくとも高い接着強度が要求される個所への接着シールには適さないが、フランジ部の分解性を向上させることができ、液状ガスケットとして、又は防振材等の高い弾力性が要求される用途に適する。

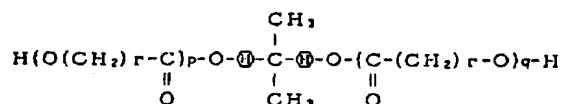
尚、本発明における成分(B)及び成分(C)の平均分子量の調整は、ポリエーテルポリオール、

(④式)



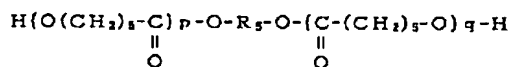
尚、上式中、p及びqは1~5の正の整数、rは2~6の正の整数を表わし、R₃及びR₄は炭素数2~6の炭化水素を表わす。

(⑤式)



尚、上式中、p及びqは1~5の正の整数、rは2~6の正の整数を表わす。

(⑥式)



尚、上式中、p及びqは1~5の正の整数を表

ポリエステルジオール、ポリエステルポリオールに対して配合される有機ジイソシアネートのモル比を上記の範囲とする以外に、希釈剤の配合割合の調整によっても可能である。

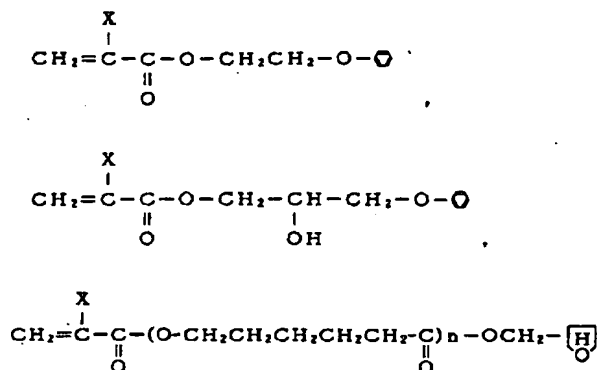
また、このように希釈剤はウレタン(メタ)アクリレートの合成時に粘度の上昇を制御するためにウレタン(メタ)アクリレート中に含有させる他、本発明のシール剤組成物の粘度を調整するために上記以外の他の成分として組成物中に含有させ得る。

この希釈剤の配合割合は、組成物の用途等に応じて適宜決められるが、例えば、本発明の組成物中の成分(A)が5~20重量部に対して組成物全体中に30~70重量部である。この場合、希釈剤の配合割合が30重量部未満であると、組成物の粘度が高過ぎて組成物を使用する際に取扱い難いという問題が生じることがあり、また、70重量部以上であると粘度が低過ぎてシール剤として使用できない場合もある。

尚、このように希釈剤を組成物中に含有させる

ことにより、本発明組成物を用いることによる得られるべき効果が損なわれるものではない。

ここで、希釈剤としては、例えば



(上式中、XはH又はCH₃を表わし、nは1～2の正の整数を表わす。)

等の(メタ)アクリレートが挙げられ、具体的には、例えば、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等が挙げられる。

めに配合される活性水素を有する(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは一種を単独で又は二種以上を組合せた混合物として使用される。

本発明のシール剤組成物中の成分(A)、成分(B)、成分(C)の配合割合は、成分(A)が5～20重量部に対して「成分(B)+成分(C)」が15～60重量部である。そして、成分(B)と成分(C)の配合割合は、成分(B):成分(C)=30～100重量部:0～70重量部、好ましくは成分(B):成分(C)=50～100重量部:0～50重量部であり、この場合、成分(B)が30重量部未満であると得られた硬化

また、成分(B)及び成分(C)を調製するために配合されるポリエーテルポリオール、ポリエステルジオール、ポリエステルポリオールと反応する有機ジイソシアネートとしては、例えば、ジフェニルメタンイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、トリジンジイソシアネート(TODI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHD I)等が挙げられ、これらのうち好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHD I)等が挙げられ、これらは一種類を単独で又は二種以上の組合せからなる混合物として用いられる。

更に、成分(B)及び成分(C)を調製するた

物の伸びが低下する。

また、成分(A)が5重量部未満であると得られた硬化物の伸縮性が低下し、20重量部より多いと硬化物が硬くなりすぎて被着面に対する追従性が低下することがある。

更に、成分(B)若しくは「成分(B)+成分(C)」の配合割合が15重量部未満であると得られた硬化物のゴム弾性が低下し、60重量部よりも多いと組成物の粘度が高過ぎて取り扱い難くなることがある。

本発明の嫌気硬化性接着シール剤組成物は重合開始剤及び重合促進剤を含有し、この重合開始剤及び重合促進剤は成分(A)、成分(B)、成分(C)中に含有させて用い得るし、また成分(A)、成分(B)、成分(C)とは別の成分として含有させて用い得る。

また、重合開始剤は特に限定されるものではないが、嫌気硬化型のアルキル系接着剤組成物における(メタ)アクリレートモノマーの重合に有効な公知の重合開始剤、例えば特公昭51-205

55号公報に記載の重合開始剤を使用することができ、その代表例としては、例えばジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール等が挙げられ、特に好ましくはクメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等で代表されるヒドロパーオキサイド；2，5-ジメチル2，5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等で代表されるジアルキルパーオキサイド；3，6，6，9，9-ペンタメチル-3，*n*-ブチル-1，2，4，5-テトラオキシシクロナン、3，6，6，9，9-ペンタメチル-3 (*sec*-ブチル)1，2，4，5-テトラオキシシクロナン等で代表される環状パーオキシケタール等が挙げられ、これらは一種類を単独で或いは二種類以上の組合せからなる混合物として使用することができる。

重合促進剤としては、特に限定されるものではなく、使用される重量促進剤との関係で適宜選択することができ、嫌気硬化型のアシル系接

エーテル、2，2-ジメトキシ-2フェニルアセトフェノン、2，2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルベンゾイルフォーマート等のカルボニル化合物といった光重合開始剤を含有させることにより紫外線硬化特性を付与することができる。このように本発明の組成物に紫外線硬化特性を付与することにより、空気に接触する表面部や接合施工時に被着体からはみ出た接着シール剤は、空気と接触する状態となるため硬化しないが、このように空気を遮断できない或いは遮断されにくい部分に塗布された組成物に紫外線を一定条件で照射すると、組成物を容易且つ完全に硬化させることができる。

また、本発明の接着シール剤組成物に更にリン酸エステル系の添加剤を加えることにより接着力を更に向上させることができるし、更にまた光硬化特性のほか加熱硬化特性をも付与することもできる。

本発明の組成物の硬化物は、アクリレート系接

着剤組成物における(メタ)アクリレートモノマーの重合に有効な公知の重合促進剤、例えば特公昭51-20555号公報に記載の重合促進剤を使用することができ、その代表例としては、例えば有機スルホイミド類、第3級アミン、第1級アルキルアミン等の第1級アミン、異環状第2級アミン等の第2級アミンを挙げることができる。

本発明の接着シール剤組成物は、上記以外の成分も必要に応じ、その他の成分として、嫌気性組成物に所望の性質を付与するために配合することができ、例えばその代表例としては、可塑剤、染料、充填剤、チキソトロピック剤、骨剤、安定剤、重合禁止剤等である。

上記の重合促進剤、重合開始剤及びその他の成分は組成物の嫌気性及び本発明の目的の達成に必要な接着シール特性を阻害する作用を奏しないという条件下で、所望の配合及び性質を付与するために使用することができる。

更に本発明の嫌気硬化性接着シール剤組成物には例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインアルキル

着剤組成物の有する優れた耐熱性及び耐油性等と合わせて、更に、被着面に対する追従性及び耐久性に優れ、特に熱膨張係数を異にする異種材料により構成される被着部に対する接着シールに適し、シール性能を著しく向上させる。従って、例えば、油圧制御機構部材、内燃機関のオイルパンのフランジ部とエンジンブロックとの接合、エンジンヘッドとヘッドカバーとの接合、トランスミッションの接合等に適し、作動時に大きな位相ずれを伴う大型のフランジ類に対する接着シールにも優れた性能を発揮する。

更に、従来、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする嫌気硬化性組成物をシートに含浸させてガスケットを形成する方法があった。この方法においては、硬化物の硬度が大き過ぎて、硬化されたシートガスケットをフランジ部に挟んで押圧すると、シートガスケットの樹脂部分が割れて破損してしまい、シートガスケットのシール性が低下してしまう。しかし本発明にかかる嫌気硬化性接着シール剤組成物をシートに含浸させてシート

状ガasketを形成し、このシート状ガasketを例えばフランジ面にて締め付けて空気を遮断して硬化させた硬化物は弾性が大きいので衝撃や加圧により割れて破損することはなく、優れたシール性を確保できる。

また、本発明の組成物はスクリーン印刷により塗布することが可能である。

更に、本発明の組成物は上記以外にも広く接着シール剤として平面接着用、嵌合部の接合、諸部材の固定、螺子の緩み止め、軸はめあい部の固定等の公知の用途に広く使用することができることは勿論である。

本発明の嫌気硬化性接着シール剤は、空気又は酸素に接している間は硬化せずに長期間液状を保っているが、空気又は酸素が遮断された被着面に塗布したり、塗布後に空気又は酸素を遮断すると容易に重合する。この嫌気硬化性接着シール剤は、上記の用途に使用するため一液・室温硬化型に調製するほかに、重合開始剤と重合促進剤とを互いに分離した二液型に調製して使用時に両液を合わ

せて使用することもできる。

以下本発明の実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

(以下余白)

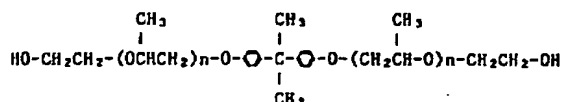
(実施例)

実施例 1

下記の方法で平均分子量10,000以上の二種類のウレタン(メタ)アクリレートプレポリマー((U-1)及び(U-2))を合成した。

(1) ウレタン(メタ)アクリレートプレポリマー(U-1)の合成

構造式



(上式中、nは1～5の正の整数を表わす)

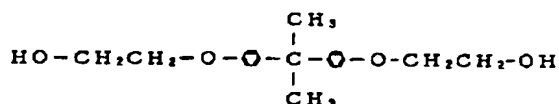
で表わされるジオール0.19モルとTMHDI 0.2モルとを重合禁止剤の存在下で混合し、この混合物の重量に対して0.01重量%のジブチルチンジラウレートを触媒として混合物に配合し、更に上記のジオールとTMHDIとの混合物の重量に対して重量比で1:1に相当する分量のフェノキシエチルアクリレートを希釈剤として配合し

てなる混合物を70℃で2時間反応させた。なお、上記重合禁止剤はブチルヒドロキシトルエン(BHT)であつて、ジオールとTMHDIと希釈剤との合計重量に対して0.4重量%の割合で配合した。

その後2-HEMAを(0.02×2)モル添加してポリウレタンメタアクリレートを合成した。このプレポリマーの平均分子量はGPCによる測定の結果、50,000～70,000の範囲であると推定される。以下ここで得られたプレポリマーを「U-1」と称する。

(2) ウレタン(メタ)アクリレートプレポリマー(U-2)の合成

下記の構造式



で表されるジオール1.4モルとHDI 2モルとを重合禁止剤の存在下で混合し、この混合物の重量に対して0.01重量%のジブチルチンジラ

ウレートを触媒として混合物に配合し、更に上記のジオールとHDIとの混合物の重量に対して重量比で1:1に相当する分量のフェノキシエチルアクリレートを希釈剤として配合してなる混合物を70℃で2時間反応させた。なお、上記重合禁止剤はブチルヒドロキシトルエン(BHT)であつて、ジオールとHDIと希釈剤との合計重量に対して0.4重量%の割合で配合した。

その後2-HEAを2モルをさらに配合し、続いて2時間反応させてポリウレタンメタアクリレートを合成した。このプレポリマーの平均分子量はGPCにより測定したところ約20,000であった。以下ここで得られたプレポリマーを「U-2」と称する。

実施例2

アジピン酸と1,4ブタンジオールとのポリエステルポリオール1.0モルとTMHDI 2モルとを重合禁止剤の存在下で混合し、この混合物の重量に対して0.01重量%のジブチルチンジラウレートを触媒として混合物に配合してなる混

合物を80℃で1時間反応させた。なお、上記重合禁止剤はブチルヒドロキシトルエン(BHT)であつて、ポリエステルポリオールとTMHDIとの合計重量に対して0.4重量%の割合で配合した。

次に、2-HEMA 3モル以上を更に配合し、続いて1時間反応させて平均分子量が約1,000のウレタンメタアクリレートを得た。以下ここで得られたウレタンプレポリマーを「U-3」とする。

実施例3

下記の各々の組成及び配合割合で嫌気硬化性接着シール剤を得た。以下、この実施例3で得られた嫌気硬化性接着シール剤を各々「試料1」～「試料11」と称する。

(試料1)

| | |
|----------------------|---------|
| U-1 | … 70重量部 |
| フェノキシエチルアクリレート | … 20重量部 |
| メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル | … 10重量部 |

| | |
|----------------------|--------|
| メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル | … 5重量部 |
|----------------------|--------|

| | |
|----------------|-----------|
| EDTA-2Na | … 0.02重量部 |
| シュウ酸 | … 0.01重量部 |
| オーベンゾイックスルフィミド | … 1重量部 |
| クメンハイドロパーオキサイド | … 1重量部 |
| N-エチルメタトルイジン | … 0.2重量部 |

(試料4)

| | |
|----------------------|---------|
| U-2 | … 70重量部 |
| フェノキシエチルアクリレート | … 25重量部 |
| メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル | … 5重量部 |

| | |
|----------------|-----------|
| EDTA-2Na | … 0.02重量部 |
| シュウ酸 | … 0.01重量部 |
| オーベンゾイックスルフィミド | … 1重量部 |
| クメンハイドロパーオキサイド | … 1重量部 |
| N-エチルメタトルイジン | … 0.2重量部 |

(試料5)

| | |
|-----|---------|
| U-2 | … 50重量部 |
| U-3 | … 20重量部 |

| | |
|----------------|-----------|
| EDTA-2Na | … 0.02重量部 |
| シュウ酸 | … 0.01重量部 |
| オーベンゾイックスルフィミド | … 1重量部 |
| クメンハイドロパーオキサイド | … 1重量部 |
| N-エチルメタトルイジン | … 0.2重量部 |

(試料2)

| | |
|----------------------|---------|
| U-1 | … 50重量部 |
| U-3 | … 20重量部 |
| フェノキシエチルアクリレート | … 20重量部 |
| メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル | … 10重量部 |

| | |
|----------------|-----------|
| EDTA-2Na | … 0.02重量部 |
| シュウ酸 | … 0.01重量部 |
| オーベンゾイックスルフィミド | … 1重量部 |
| クメンハイドロパーオキサイド | … 1重量部 |
| N-エチルメタトルイジン | … 0.2重量部 |

(試料3)

| | |
|----------------|---------|
| U-1 | … 50重量部 |
| U-3 | … 20重量部 |
| フェノキシエチルアクリレート | … 25重量部 |

フェノキシエチルアクリレート … 20重量部
 メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル
 … 10重量部

EDTA-2Na … 0.02重量部
 シュウ酸 … 0.01重量部
 オーベンゾイックスルフィミド … 1重量部
 クメンハイドロパーオキサイド … 1重量部
 N-エチルメタトルイジン … 0.2重量部
 [試料6]

U-1 … 70重量部
 フェノキシエチルアクリレート … 15重量部
 メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル
 … 15重量部

EDTA-2Na … 0.02重量部
 シュウ酸 … 0.01重量部
 オーベンゾイックスルフィミド … 1重量部
 クメンハイドロパーオキサイド … 1重量部
 N-エチルメタトルイジン … 0.2重量部
 [試料7]

U-1 … 50重量部

[試料9]

U-1 … 20重量部
 U-2 … 20重量部
 U-3 … 20重量部
 フェノキシエチルアクリレート … 20重量部
 メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル
 … 20重量部

EDTA-2Na … 0.02重量部
 シュウ酸 … 0.01重量部
 オーベンゾイックスルフィミド … 1重量部
 クメンハイドロパーオキサイド … 1重量部
 N-エチルメタトルイジン … 0.2重量部

[試料10]

U-1 … 40重量部
 フェノキシエチルアクリレート … 45重量部
 メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル
 … 15重量部

EDTA-2Na … 0.02重量部
 シュウ酸 … 0.01重量部
 オーベンゾイックスルフィミド … 1重量部

U-3 … 20重量部
 フェノキシエチルアクリレート … 10重量部
 メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル
 … 20重量部

EDTA-2Na … 0.02重量部
 シュウ酸 … 0.01重量部
 オーベンゾイックスルフィミド … 1重量部
 クメンハイドロパーオキサイド … 1重量部
 N-エチルメタトルイジン … 0.2重量部
 [試料8]

U-2 … 50重量部
 U-3 … 35重量部
 フェノキシエチルアクリレート … 5重量部
 メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル
 … 10重量部

EDTA-2Na … 0.02重量部
 シュウ酸 … 0.01重量部
 オーベンゾイックスルフィミド … 1重量部
 クメンハイドロパーオキサイド … 1重量部
 N-エチルメタトルイジン … 0.2重量部

クメンハイドロパーオキサイド … 1重量部
 N-エチルメタトルイジン … 0.2重量部

[試料11]

U-1 … 40重量部
 U-3 … 40重量部
 フェノキシエチルアクリレート … 10重量部
 メタクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル
 … 10重量部

EDTA-2Na … 0.02重量部
 シュウ酸 … 0.01重量部
 オーベンゾイックスルフィミド … 1重量部
 クメンハイドロパーオキサイド … 1重量部
 N-エチルメタトルイジン … 0.2重量部

[評価試験]

評価試験1

試料1～試料11の組成物を下記の評価試験に供した。

試料1～試料11の各組成物の硬化物について伸び率、引張り強度及び剥離強度を各々測定した。この試験において、硬度、伸び率、引張り強度及

び剥離強度の測定試験に供する試料として J I S K 6 3 0 1 に準じて作製した 2 号ダンベルを用いた。各試験における測定結果を第 1 表に示す。

また、従来のポリエステルメタアクリレートとして、T B 1 1 3 1 (株式会社スリーボンド製、商品名) を比較例 1 として、試料 1 ~ 試料 2 と同様にして硬度、伸び率、引張り強度及び剥離強度を各々測定した。測定結果を第 1 表に示す。

(以下余白)

第 1 表

| | 硬 度 (シヨアー A) | 伸び率 (%) | 引張り強度 (kg f/cm ²) | 剥離強度 (kg f) |
|-------|-----------------|------------|----------------------------------|----------------|
| 試料 1 | 32 | 190 | 16 | 2.5 |
| 試料 2 | 36 | 170 | 18 | 0.4 |
| 試料 3 | 26 | 200 | 12 | 0.3 |
| 試料 4 | 20 | 240 | 9 | 2.0 |
| 試料 5 | 34 | 180 | 16 | 0.4 |
| 試料 6 | 40 | 150 | 22 | 3.0 |
| 試料 7 | 60 | 110 | 32 | 0.6 |
| 試料 8 | 34 | 175 | 17 | 0.3 |
| 試料 9 | 72 | 90 | 40 | 0.4 |
| 試料 10 | 45 | 160 | 24 | 1.8 |
| 試料 11 | 38 | 165 | 17 | 0.3 |
| 比較例 1 | 80 | 30 | 50 | 1.0 |

例えば、自動車等のエンジンにおけるオイルパンとエンジンブロックとの接合部、エンジンヘッドとヘッドカバーとの接合部、トランスミッションの接合部等を密着封止する場合には、伸び率が略 100 (%) 以上であることが好ましく、一方

引張り強度は 10 (kg f/cm²) 以上であればよく上限については特に限定されないが、上記伸び率を満足するものは 40 (kg f/cm²) 以下になると考えられる。

したがって、上記の試験結果から試料 1 ~ 試料 11 の硬化物は伸縮性、弾性に優れ、被着面に良く追従しうることを確認した。また、試料 1、4、6、10 の各硬化物は被着面に対する接着強度が大きく、試料 2、3、5、7、8、9、11 の各硬化物は剥離性に優れていることを確認した。

評価試験 2

評価試験 1 におけると同様の方法で試料 1、2、3、5、6、8、10 の各組成物により耐オイル性評価試験に供する試料として 2 号ダンベルを作製し、各々下記のオイル A ~ C に対する耐オイル性と冷却水に対する耐水性とを確認するため、各試料についてオイル並びに冷却水に浸漬前の重量と下記の条件下にてオイル A ~ C 並びに冷却水に浸漬後の重量を測定し、オイル A ~ C 並びに冷却水に浸漬前と浸漬後の重量の変化率 (%) を求め、

その結果を第 2 表に示した。

なお、オイル A ~ C 並びに冷却水の浸漬条件は下記の通りである。

オイル A : ギヤーオイル (75W-90)

浸漬条件 : 120℃ × 7 日間

オイル B : A T F

浸漬条件 : 150℃ × 7 日間

オイル C : エンジン油 (10W-30)

浸漬条件 : 120℃ × 7 日間

冷却水 : 50% L L C

浸漬条件 : 100℃ × 7 日間

第 2 表

| | オイル A | オイル B | オイル C | 冷却水 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 試料 1 | -1.8% | -1.2% | +1.2% | +3.5% |
| 試料 2 | -1.5% | -1.0% | +1.0% | +3.0% |
| 試料 3 | -1.6% | -1.0% | +1.1% | +3.1% |
| 試料 5 | -1.4% | -1.0% | +0.8% | +3.0% |
| 試料 6 | -1.6% | -1.0% | +1.2% | +3.3% |
| 試料 7 | -1.5% | -0.8% | +1.0% | +3.2% |
| 試料 10 | -1.7% | -1.1% | +1.2% | +3.4% |

上記の試験結果から本発明組成物の硬化物はアクリレート系接着シール剤が有する優れた耐オイル性並びに耐水性をそのまま損なうことなく有することを確認した。

評価試験3

JISG3141に準じてFeせん断接着力測定用テストピース(100mm×25mm×1.6mm)を複製し、その接着しろ10mmに、成分(A)、(B)、(C)を含有する嫌気硬化性接着シール剤組成物である試料2、3、5、8を各々塗布して25℃で24時間放置した後、乾燥炉中に130℃、150℃、180℃で各々10日間、20日間及び30日間放置し、乾燥炉から各試料を取り出し室温まで冷却し、続いてJISK6850に準じて各々の試料についてせん断接着力による耐熱性(Fe/Fe)を測定した。測定結果を第3表に示す。

また、従来のポリエステルメタアクリレートとして、TB1131(株式会社スリーボンド製、商品名)を比較例2として、試料2、3、5、8

と同様にしてせん断接着力による耐熱性(Fe/Fe)を測定した。その測定結果を第3表に示し、試料2、3、5、8の耐熱性の評価に供した。

第3表

| | ブランク | 温度 | 10日 | 20日 | 30日 |
|------|------------------|------|------|------|-------|
| 試料2 | 23.0 (kgf/cm) | 130℃ | 24.2 | 33.4 | 31.8 |
| | | 150℃ | 26.4 | 34.8 | 37.2 |
| 試料3 | 21.0 (kgf/cm) | 130℃ | 23.2 | 30.5 | 31.2 |
| | | 150℃ | 25.0 | 33.4 | 38.2 |
| 試料5 | 24.0 (kgf/cm) | 130℃ | 25.2 | 34.4 | 35.5 |
| | | 150℃ | 27.2 | 38.0 | 39.5 |
| 試料8 | 22.0 (kgf/cm) | 130℃ | 24.4 | 34.5 | 35.2 |
| | | 150℃ | 26.8 | 39.5 | 41.2 |
| 比較例2 | 64.0 (kgf/cm) | 130℃ | 83.0 | 94.0 | 110.0 |
| | | 150℃ | 88.0 | 95.0 | 120.0 |

この評価試験3の結果から、本発明の成分(A)、(B)、(C)を含有する嫌気硬化性接着シール剤組成物の硬化物は、優れた剥離性を有すると共に、アクリレート系接着シール剤が有する優れた耐熱性をそのまま損なうことなく有し、しかも経

時変化が極めて少ないことを確認した。これに対して比較例2の硬化物は経時変化が大きい。

評価試験4

試料1、2、3、5、6、8、10の各組成物を各々下記のフランジ面に塗布して下記の条件にて組付けて24時間放置した後、ヒートサイクル試験機を用いて-40℃で1時間及び120℃で1時間を1サイクルとして100サイクル繰り返した後、試験機から取り出してシール性(kgf/cm)を測定した。測定結果を第4表に示す。なお、第4表中の数値(kgf/cm)はタービン油がシール面から漏れ始めたときのタービン油に加えられた力を示す。

また、比較例3及び比較例4として各々TB1110B、TB1131(何れも株式会社スリーボンド製、商品名)を用いて試料1及び試料2にて得た組成物と同様にしてシール性(kgf/cm)を測定し、本発明にかかる組成物のシール性の評価に供した。測定結果を第4表に示す。

〔条件〕

使用フランジ：各々内径100φ、

面巾10mmの鉄フランジと

アルミニウムとの組合せから成るフランジ

フランジ面圧：40kgf/cm

シール媒体：タービン油

第4表

| | ブランク (kgf/cm) | 100サイクル後 (kgf/cm) |
|------|------------------|----------------------|
| 試料1 | 27 | 21 |
| 試料2 | 24 | 19 |
| 試料3 | 22 | 18 |
| 試料5 | 24 | 19 |
| 試料6 | 28 | 20 |
| 試料8 | 22 | 19 |
| 試料10 | 26 | 19 |
| 比較例3 | 18 | 3 |
| 比較例4 | 22 | 4 |

この評価試験4のヒートサイクルシール性試験結果から、フランジ部が鉄とアルミニウムという

異種材料の組合せから成る場合に従来の接着シール剤を用いた場合には、フランジ部を構成する材料の熱膨張係数の差により、フランジ面に対するシール剤の追従性が悪く、ヒートサイクルをかけると極端にシール性が低下した。しかし、本発明にかかる組成物を用いた場合には熱硬化を伴う異種材料により構成された部分にも優れたシール性を示すことを確認した。

(発明の効果)

以上説明したように、請求項1の発明によれば、モノ(メタ)アクリレートモノマーと平均分子量10000以上の主鎖にウレタン構造を有する

(メタ)アクリレートプレポリマーとを含有してなる嫌気硬化性組成物は、耐オイル性、耐熱性等のアクリル系接着シール剤の有する特性をそのまま保持し、その硬化物は優れた弾性及び追従性を有し、優れたヒートシール性を有する。特に熱膨張係数を異にする異種材料間に本発明にかかる組成物が塗布された場合においても、その硬化物が優れた追従性を有するために優れたヒートシール

性を有し、作動時にズレの大きな大型フランジ面に対するシール剤としても適用できる。

また、請求項2の発明によれば、請求項1の発明の組成物にさらに平均分子量5000以下であって主鎖にウレタン構造を有する(メタ)アクリレートプレポリマーを含有させた嫌気硬化性接着シール剤組成物は、上記の発明の効果と共に更に剥離性が優れ、例えば、液状ガスケットとして使用した場合には、容易に取外すことができ部品交換の際等に非常に都合がよい。

更に、本発明に係る組成物の硬化物は弾性体を成すために、多孔質のシート、不織布等に含浸させて使用することもできる。

出願人 株式会社 スリーボンド

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.